

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-142093

(43)Date of publication of application : 02.06.1995

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 05-291083

(71)Applicant : YUASA CORP

(22)Date of filing : 22.11.1993

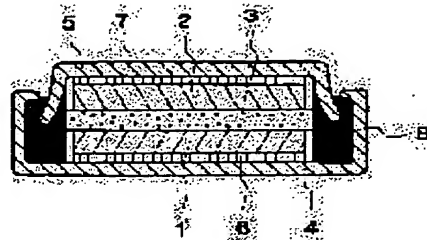
(72)Inventor : INAMASU TOKUO

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To increase discharge capacity and lengthen life by controlling pH of a positive active material having a specified composition to 10 or less.

CONSTITUTION: A positive active material is a composite oxide having layer structure or spinel structure represented by LiMxOy (M is at least one of Co, Ni, Mn, and Fe.), and whose pH is 10 or less. The active material is mixed with acetylene black and polytetrafluoroethylene powder in a weight ratio of 85:10:5, and toluene is added to the mixture, then they are kneaded, molded in a sheet, blanked in a disc, then heated under reduced pressure to obtain a positive electrode 1. The positive electrode is pressed against a positive can 4 through a current collector. A negative electrode 2 is formed by blanking a lithium foil in a disc, and pressed against a negative can 5 through a current collector. An electrolyte prepared by dissolving LiClO_4 in propylene carbonate is used. A lithium battery is assembled with the positive electrode 1, the negative electrode 2, the electrolyte, and a separator 3.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.09.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 03.09.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

~~This Page Blank (uspto)~~

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-142093

(43) 公開日 平成7年(1995)6月2日

(51) Int. Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40	Z			
4/02	C			
4/58				

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平5-291083

(22) 出願日 平成5年(1993)11月22日

(71) 出願人 000006688

株式会社ユアサコーポレーション

大阪府高槻市城西町6番6号

(72) 発明者 稲益 徳雄

大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ

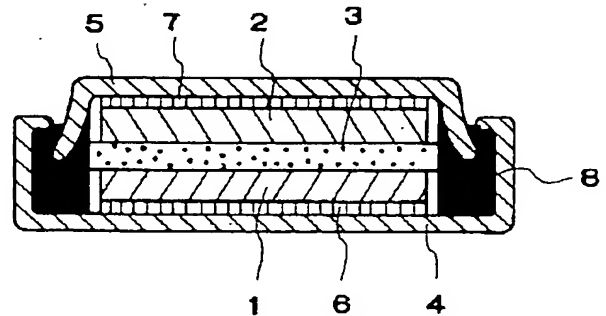
アサコーポレーション内

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【目的】 放電容量が大きく且つ長寿命のリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【構成】 正極活物質が LiMxOy (MはCo, Ni, Mn, 又はFeの1種以上含む。) で与えられる層状構造もしくはスピネル構造を持つ複合酸化物からなるリチウム二次電池であって、前記正極活物質のpHが10以下であるリチウム二次電池とすることにより、上記目的を達成できる。



【特許請求の範囲】

○【請求項1】 正極活物質が LiM_xO_y (M は Co , Ni , Mn , 又は Fe の1種以上含む。) で与えられる層状構造もしくはスピネル構造を持つ複合酸化物からなるリチウム二次電池であって、前記正極活物質の pH が10以下であることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はリチウム二次電池に関するもので、さらに詳しくはその正極活物質に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 最近では高エネルギー密度化のために作動電圧が4V前後を示す活物質や長寿命化のために負極に有機焼成体を用いる電池などが発表されて注目を集めている。そこで、長寿命化のために負極に有機焼成体を用いる場合にも、正極の作動電圧が高いものでなければ高エネルギー密度電池が得られにくいということからリチウムコバルト酸化物やリチウムニッケル酸化物等、 $LiMO_2$ で示される層状構造を有する複合酸化物または LiM_2O_4 で示されるスピネル構造を有する複合酸化物が提案されている。これら複合酸化物は炭酸塩、水酸化物、硝酸塩等を出発原料として高温で焼成することにより合成されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 リチウムニッケル酸化物を例に採ると、その合成は、ニッケル源として $Ni(OH)_2$ 、 $NiCO_3$ 、 $Ni(OH)_2$ 、 NiO 、リチウム源として $LiOH \cdot H_2O$ 、 Li_2CO_3 、 $LiNO_2$ 等を出発原料としている。これらを混合し、焼成することで得られるが、焼成条件や合成中のハンドリングにより放電容量にばらつきを生じ、また安定したサイクル特性が得られなかった。本発明者は上記問題点に鑑みてなされたものであって、その目的とするところは、放電容量の大きい長寿命のリチウム二次電池を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために、本発明のリチウム二次電池は正極活物質が LiM_xO_y (M は Co , Ni , Mn , 又は Fe の1種以上含む。 x は $1 \leq x \leq 2$ 、 y は $2 \leq y \leq 4$ の数である。) で与えられる層状構造もしくはスピネル構造を持つ複合酸化物からなるリチウム二次電池であって、前記 LiM_xO_y は、 pH が10以下であることを特徴とし、望ましくは8以下であることを特徴とするものである。

【0005】

【作用】 LiM_xO_y で与えられる層状構造もしくはスピネル構造を持つ複合酸化物は合成時の微妙な条件で、放電容量に大きな影響を与えることが分かっている。このことについて鋭意検討した結果、焼成後の活

質の pH に大きく関係していることが分かった。つまり、焼成時に未反応のリチウム源が残存すると炉内や大気中での操作中に、空気中の H_2O と反応し、活物質の表面あるいは内部に水酸化リチウム等のアルカリを生成する。このことは、活物質の合成が完全に進行していないだけでなく、残存するアルカリによって電解液の分解が促進される。その結果、単位重量当りの容量が減少すると共に、電解液の分解によって生じた生成物によって正極の抵抗が上昇し、サイクル寿命が低下すると考えられる。合成中の水分管理を厳しくすることや、生じたアルカリを水洗等により取り除くことにより、 $LiMO_2$ の pH を10以下にし、放電容量の大きい長寿命のリチウム二次電池を提供することが可能となる。

【0006】

【実施例】 以下、本発明の実施例について以下に説明する。

【0007】 (実施例1) 層状構造を持つ複合酸化物の調製にあたっては、 $LiOH \cdot H_2O$ と $Ni(OH)_2$ を用い、 Li 原子数が1に対して、 Ni 原子数が1となるように秤量、混合し、酸素中、420℃で15時間仮焼成し、750℃で20時間本焼成した。焼成後乾燥空气中で冷却し、乾燥雰囲気中で粉砕した物を正極活物質とした。

【0008】 合成した正極活物質の pH 測定を行った。5gの正極活物質を100mlの蒸留水に投入攪拌し、 pH の測定を行ったところ9.2であった。なお、 pH の測定は、JIS K:5101に基いて行った。以下の実施例、比較例も同様である。

【0009】 この活物質を用いて次のようにしてコイン電池を試作した。活物質とアセチレンブラック及びポリテトラフルオロエチレン粉末とを重量比85:10:5で混合し、トルエンを加えて十分混練した。これをローラープレスにより厚み0.8mmのシート状に成形した。次にこれを直径16mmの円形に打ち抜き減圧下200℃で15時間熱処理し正極を得た。正極は集電体の付いた正極缶に圧着して用いた。負極は、厚み0.3mmのリチウム箔を直径15mmの円形に打ち抜き、集電体を介して負極缶に圧着して用いた。プロピレンカーボネートに $LiClO_4$ を1mol/l溶解した電解液を用い、セパレータにはポリプロピレン製微多孔膜を用いた。上記正極、負極、電解液及びセパレータを用いて直径20mm厚さ1.6mmのコイン型リチウム電池を作製した。この電池をA1とする。なお、図1は本発明電池の断面図であり、1は正極、2は負極、3はセパレータ、4は正極缶、5は負極缶、6は正極集電体、7は負極集電体、8は絶縁パッキングである。

【0010】 (比較例1) 焼成後乾燥空气中で冷却する代わりに大気中で冷却するとともに、乾燥雰囲気中で粉砕する代わりに大気中で粉砕することの他は上記実施例1と同様にして電池を作製した。この正極活物質の pH は

3

12.0であった。この電池をB1とする。

【0011】（実施例2）上記比較例1で作製した活物質を蒸留水で洗浄した。この活物質を使用する他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。この正極活物質のpHは9.5であった。この電池をA2とする。

【0012】（比較例2）焼成する際に仮焼成を省略し本焼成のみを行う他は上記実施例1と同様にして電池を作製した。この正極活物質のpHは10.7であった。この電池をB2とする。この電池をB2とする。

【0013】（実施例3） $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の代わりに CoCO_3 を用いること以外は上記実施例1と同様にして電池を作製した。この正極活物質のpHは7.9であった。この電池をA3とする。

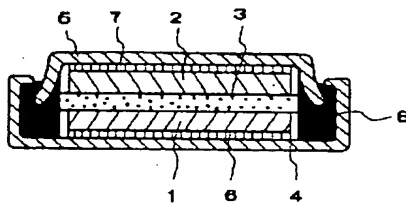
【0014】（実施例4） $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の代わりに CoCO_3 と FeO をモル比で9:1に混合したものを用いること以外は上記実施例1と同様にして電池を作製した。この正極活物質のpHは8.4だった。この電池をA4とする。

【0015】（実施例5） $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の代わりに CoCO_3 と MnOOH をモル比で9:1に混合したものを用いること以外は上記実施例1と同様にして電池を作製した。この正極活物質のpHは8.4だった。この電池をA5とする。

【0016】（実施例6）スピネル構造を持つ複合酸化物の調製にあたっては、 Li_2CO_3 と Mn_3O_4 を用い、Li原子数が1に対して、Mn原子数が2となるように秤量、混合し、大気中、650℃で6時間仮焼成し、850℃で24時間本焼成した。焼成後乾燥空気中で冷却し、乾燥雰囲気中で粉砕した物を正極活物質とした。合成した正極活物質のpH測定を行った。この正極活物質のpHは9.5だった。この正極活物質を用いて上記実施例1と同様の電池を作製した。この電池をA6とする。

【0017】（比較例3）焼成後乾燥空気中で冷却する代わりに大気中で冷却するとともに、乾燥雰囲気中で粉砕する代わりに大気中で粉砕することの他は上記実施例6と同様にして電池を作製した。この正極活物質のpHは11.0であった。この電池をB3とする。このように

【図1】



4

して作製した本発明電池A1、A2、A3、A4、A5、A6、及び比較電池B1、B2、B3を用いて充放電サイクル試験を行った。試験条件は、充電電流3mA、充電終止電圧4.2V、放電電流3mA、放電終止電圧3.0Vとした。その結果を図2に示す。図2より明らかな如く、本発明電池の放電容量は、比較電池より優れている。また、上記各電池の容量保持率とpHとの関係を図3に示す。容量保持率は、100サイクル目の放電容量÷1サイクル目の放電容量×100で計算した。図3より明らかな如く、本発明電池の容量保持率は、比較電池より優れている。

【0018】なお、本発明は上記実施例に記載された活物質の出発原料、製造方法、正極、負極、電解質、セパレータ及び電池形状などに限定されるものではない。また、負極に有機焼成体を用いるものや、電解質、セパレータの代わりに固体電解質を用いるものなどにも適用可能である。

【0019】

【発明の効果】本発明は上述の如く構成されているので、放電容量の大きい可逆性に優れた長寿命のリチウム二次電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1に係る扁平型リチウム二次電池の断面図である。

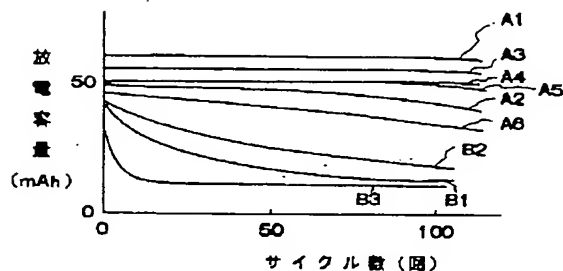
【図2】充放電サイクル試験におけるサイクル数と放電容量を示す図である。

【図3】活物質のpHに対する100サイクル後の容量保持率を示す図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 正極缶
- 5 負極缶
- 6 正極集電体
- 7 負極集電体
- 8 絶縁バッキング

【図2】



【図3】

